

Luftporenbildner

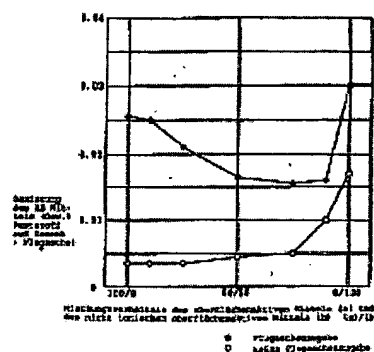
Patent number: DE19528912
Publication date: 1996-02-15
Inventor: FURUSAWA TAKAO (JP); MINOMIYA YOSHIKAZU (JP)
Applicant: SANDOZ AG (DE)
Classification:
- **International:** C04B24/08; C04B24/02; C04B103/30
- **European:** C04B24/08B, C04B24/32, C04B28/02
Application number: DE19951028912 19950807
Priority number(s): JP19940220742 19940812

Also published as:

JP8059320 (A)
ITRM950541 (A)
GB2292141 (A)
FR2723582 (A1)
CH689619 (A5)

Abstract of DE19528912

An aeration admixture especially suitable for use with cementitious compositions comprising fly ashes with high levels of residual carbon (loss on ignition in excess of 5%) comprises a fatty acid-based surface active agent; and a non-ionic surface active agent, the fatty acid-based surface active agent (a) being selected from C12-24 alkanolic acids and their alkali metal, lower allylamine and lower alkanolamine salts, and the non-ionic surface active agent (b) being selected from materials of the formula



Ph(R)-(O)-(-CH₂CH₂O)-_nH
where Ph(R) represents a phenyl group substituted with R, R being C₈-9alkyl and n is from 1 - 50. An additional useful component is a salt selected from the group consisting of salts of alkyl sulphonates, alkylaryl sulphonates, sulphate esters of higher alcohols and resinates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 28 912 A1

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 24/08
C 04 B 24/02
// C 04B 103/30

21 Aktenzeichen: 195 28 912.9
22 Anmeldetag: 7. 8. 95
43 Offenlegungstag: 15. 2. 96

DE 195 28 912 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
12.08.94 JP 220742/94

71 Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 79539 Lörrach, DE

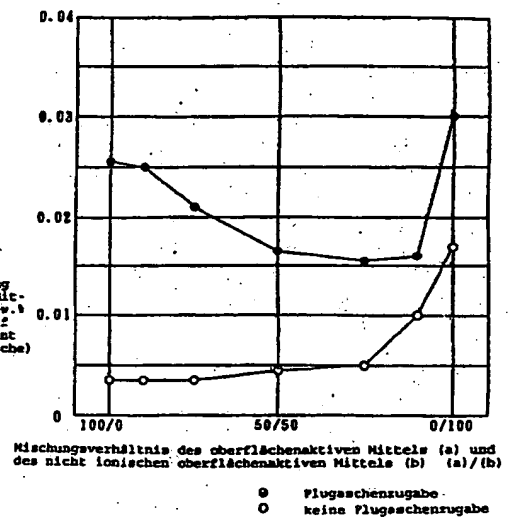
72 Erfinder:
Furusawa, Takao, Chigasaki, Kanagawa, JP;
Minomiya, Yoshikazu, Odawara, Kanagawa, JP

64 Luftporenbildner

57 Ein luftporenbildendes Zusatzmittel zur Verwendung in Zementzusammensetzungen, welche Flugasche mit einem hohen Anteil von Restkohle (Glühverlust mehr als 5%) enthalten, enthält ein oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis und ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, das oberflächenaktive Mittel auf Fettsäure-Basis (a) ist ausgewählt aus C₁₂₋₂₄-Alkancarbonsäuren und ihren Alkalimetall-, niederen Alkylamin- und niederen Alkanolaminsalzen und das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel (b) ist ausgewählt aus Verbindungen der Formel

$$\text{Ph(R)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{H}$$
 worin Ph(R) eine durch R substituierte Phenylgruppe bedeutet, wobei R für C₈₋₉-Alkyl und n für 1-50 stehen. Eine zusätzliche nützliche Komponente ist ein Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzen von Alkylsulfonaten, Alkylarylsulfonaten, Sulfateestern von höheren Alkoholen und Harzseifen.

Dosierung
des AS Mit-
tels (Gew.-%
Feststoff
auf Zement
+ Flugasche)



DE 195 28 912 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Bildung von Luftporen in Zementmischungen und luftporenbildende Zubereitungen zur Verwendung darin.

5 Zementmischungen wie Beton, Mörtel und Vergußmörtel müssen irgendeinmal belüftet werden, um beispielsweise die Bearbeitbarkeit zu verbessern oder um eine verbesserte Gefrier-Auftau-Haltbarkeit zu erreichen. Dieses erfolgt üblicherweise durch Einarbeitung eines luftporenbildenden Zusatzmittels (Nachfolgend mit "AE Mittel" bezeichnet) in die flüssige Mischung. Der Vorgang des Vermischens der Zementmischung führt zur
10 Bildung von Luftporen; diese werden durch Zugabe des AE Mittels stabilisiert. Die Materialien selbst werden in ASTM C 260 beschrieben und das Thema Belüftung ist im weiten Ausmaß in der Literatur beschrieben. (Siehe beispielsweise "Concrete Admixtures Handbook", ed. Ramachandran (Noyes 1984), auf dessen Offenbarung hier Bezug genommen wird. Beispiele von AE Mitteln umfassen oberflächenaktive Mittel, Sulfatester von höheren Alkoholen und Alkylsulfonate.

Während die bekannten AE Mittel in vielen bekannten Zementzusammensetzungen ausgezeichnete Resultate
15 ergeben haben, sind sie doch nicht allgemein verwendbar. Ein Beispiel einer verminderten Wirksamkeit ist die Verwendung zusammen mit Zementmischungen, die Flugasche enthalten. Flugasche ist der Rückstand aus einer Feuerungsanlage mit industriell gemahlener Kohle und sie wird in Zementmischungen in großem Ausmaß, beispielsweise als ein Durchlässigkeitsabschwächer, verwendet. Das Problem mit den Flugaschen besteht darin, daß sie Anteile von Restkohle enthalten (manchmal als "unverbrannte Kohle" bezeichnet), welche den Verbrennungsprozeß überstanden haben. Es wird angenommen, daß solche Restkohle die Fähigkeit besitzt, AE Mittel zu
20 absorbieren und hierbei deren Wirksamkeit zu vermindern. Das Problem wird durch zwei weitere Faktoren beeinflusst, (i) die Kohle kann aus einer Vielzahl von Gebieten stammen, was bedeutet, daß der verbleibende Kohlegehalt von Charge zu Charge schwanken kann, was es schwierig macht dem Problem entgegenzuwirken; und (ii) der Druck seitens der Umwelt hat bewirkt, daß die Kohle bei niedrigerer Temperatur verbrannt wird,
25 wodurch sogar mehr Restkohle in der Flugasche verbleibt.

Es wurden Bemühungen unternommen, dieses Problem durch Entwicklung besonderer AE Mittel zu überwinden. Diese AE Mittel besitzen jedoch entweder schlechte luftporenbildende Eigenschaften oder es sind hiervon große Dosen nötig, um deren Wirksamkeit zu erreichen, oder es treten beide Probleme auf.

Es wurde nunmehr gefunden, daß eine bestimmte Mischung von Materialien ein AE Mittel ergibt, welches
30 nicht nur ausgezeichnete luftporenbildende Eigenschaften besitzt, sondern diese auch bei vergleichsweise niedrigen Dosen erreicht, sogar in Anwesenheit von Flugasche mit Restkohle. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach eine luftporenbildende Mischung, welche

- (a) ein oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis; und
- (b) ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel;

enthält, wobei das oberflächenaktive Mittel auf Fettsäure-Basis (a) ausgewählt ist aus C₁₂-₂₄ Alkancarbonsäuren und ihren Alkalimetall-, niederen Alkylamin- und niederen Alkanolaminsalzen, und das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel (b) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel



worin Ph(R) eine durch R substituierte Phenylgruppe bedeutet, wobei R für C₈-₉-Alkyl und n für 1-50 stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das luftporenbildende Zusatzmittel außerdem
45 noch (c) ein Salz, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Salzen von Alkylsulfonaten, Alkylarylsulfonaten, Sulfatestern von höheren Alkoholen und Harzseifen.

Das oberflächenaktive Mittel auf Fettsäure-Basis (a) kann jede aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung sein. Die Fettsäurekette in dem oberflächenaktiven Mittel (a) kann gesättigt oder ungesättigt, geradekettig oder verzweigt sein. Die oberflächenaktiven Mittel auf Fettsäure-Basis (a) können Fettsäuren sein oder vorzugsweise können es Salze solcher Fettsäuren sein, vorzugsweise Salze von Alkalimetallen oder Aminen. Die
50 bevorzugten Alkalimetallsalze sind diejenigen von Natrium und Kalium, und die bevorzugten Salze von Aminen sind solche von Alkylaminen und Alkanolaminen mit niederm Molekulargewicht, vorzugsweise solche von Triethylamin oder Triethanolamin. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel (a) umfassen Tallöl-Fettsäure Seifen, Ölsäure Seifen, Linolsäure Seifen und Palm-Fettsäure Seifen, wobei die Tallöl-Fettsäure Seifen besonders
55 erwünscht sind.

Die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel (b), wie oben definiert, können aus allen entsprechenden Verbindungen ausgewählt sein. Der Substituent R auf der Phenylgruppe kann geradekettig oder verzweigt sein und ist vorzugsweise C₈ oder C₉ Alkyl. Spezifische Beispiele umfassen Polyoxyethylen-nonylphenylether und Polyoxyethylen-oktylphenylether. Die Zahl n der Polyoxyethyleinheiten pro Molekül ist im Bereich von 1 bis
60 50. Es wurde gefunden, daß der Wert von n auf die Fähigkeit der erfindungsgemäßen AE Mittel, in Anwesenheit von Flugasche mit einem hohen Anteil von Restkohle genügend Luftporen zu bilden, Einfluß besitzt. Zur Verwendung mit solch einem Material, enthält das AE Mittel vorzugsweise ein oberflächenaktives Mittel (b) mit 20-30 Oxyethylen-Einheiten pro Molekül.

Die Salze der Komponente (c) der erfindungsgemäßen AE Mittel können aus einem weiten Bereich von geeigneten Materialien ausgewählt werden.

Die Alkylreste der Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate sind charakteristischerweise C₉-C₁₂ und sie können geradekettig oder verzweigt sein. Die Salze sind vorzugsweise Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- oder Kalium-, oder Triethanolaminsalze. Spezifische Typen umfassen α -Olefin-sulfonate, Alkylbenzolsulfonate und

Alkylsulfate. Was die hohen Alkoholsulfate anbelangt, so sollten die Alkohole zumindest 12 Kohlenstoffatome besitzen. Ethylenoxyd-Addukte solcher Alkohole sind ebenfalls nützlich, und charakteristische Beispiele umfassen Polyoxyethylen-alkylethersulfate und Polyoxyethylen-phenylethersulfate. Charakteristische Harzseifen enthalten die Harzseife, die durch Verseifung von Kiefernharz mit Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid erhalten wird und Natrium-, Kalium-, Triethanolaminsalzen der Abietinsäure.

Die Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten betragen von 10—90%, vorzugsweise von 10—80% (bezogen auf das aktive Material) des oberflächenaktiven Mittels (a), von 90—10% des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels (b) und nicht mehr als 20% der Komponente (c), sofern dieses Material anwesend ist. Die Zubereitung wird in einem Anteil von 0.001 bis 0.1 Gew.% (aktives Material) bezogen auf Zement plus AE Mittel verwendet. Die AE Mittel werden im allgemeinen in Form von wäßrigen Lösungen verwendet. Sie können zusammen mit anderen im Stand der Technik anerkannten Zusatzmitteln, wie Wasser-reduzierenden Mitteln, AE Wasser-reduzierenden Mitteln, hochaktive Wasser-reduzierenden Mitteln, hochaktiven AE Wasser-reduzierenden Mitteln, Verflüssigungsmitteln, Wasser-abweisenden Mitteln, Rost-hemmenden Mitteln und Schrumpfung-vermindernden Mitteln verwendet werden.

Das erfindungsgemäße AE Mittel ist für die Belüftung von Zementmischungen geeignet. Es ist insbesondere geeignet wenn es in solchen Kompositionen verwendet wird, die Material mit einem hohen Anteil von Restkohle enthalten. Es wird angenommen, ohne die Erfindung in irgendwelcher Form zu begrenzen, daß die Restkohle übliche AE Mittel absorbiert. Die durch Materialien, wie Flugasche hervorgerufenen Probleme werden in JIS (Japanischer Industriestandard) A 6201 gewürdigt, welcher festsetzt, daß Flugaschen mit mehr als 5%igem Glühverlust nicht verwendet werden sollten. Die erfindungsgemäßen AE Mittel können jedoch zusammen mit Flugaschen, deren Glühverlust 5% übersteigt, verwendet werden. Die Erfindung betrifft dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung einer belüfteten, Flugasche enthaltenden Zementzusammensetzung unter Verwendung einer Flugasche, die einen Glühverlust von mehr als 5% besitzt, das die Zugabe eines oben besprochenen luftporenbildenden Zusatzmittels zu der die Flugasche enthaltenden Zementzusammensetzung umfaßt. Die Erfindung betrifft ferner eine belüftete, Flugasche enthaltende Zementzusammensetzung, worin die Flugasche einen Glühverlust von mehr als 5% besitzt, wobei die Zusammensetzung ein, wie oben beschriebenes, luftporenbildendes Zusatzmittel enthält.

Die Erfindung wird ferner durch die nachfolgenden Beispiele dargestellt.

Beispiel 1

1) Untersuchungsmethode

a. Methode zum Vermischen von Beton

Feiner Zuschlagstoff, Zement und Mischwasser (inbegriffen AE Wasser-reduzierendes Mittel und erfindungsgemäßes AE Mittel werden in einen Mischer eingebracht und das Vermischen findet während 30 Sekunden statt. Grober Zuschlagstoff wird anschließend hinzugefügt und das Vermischen erfolgt während 90 Sekunden.

b. Zeitabhängige Veränderung im Beton

Nach dem Messen des Absackens ("slump") (JIS A 1101) und des Luftgehaltes (JIS A 1128) der Betonmischung wird das Gemisch in einen Kippmischer eingebracht und das Mischen erfolgt in einem Winkel des Mixers von 15 Grad und bei einer Drehgeschwindigkeit von 2 U.p.M. und es werden Bestimmungen des Luftgehaltes nach 30 Minuten und nach 60 Minuten durchgeführt.

2) Verwendete Materialien

a. Zement

Es wird üblicher Portlandzement (spezifisches Gewicht = 3.16) bestehend aus gleichen Teilen von üblichem Portlandzement der Firmen Onoda, Sumitomo und Mitsubishi Material, die zusammengemischt werden, verwendet.

b. Flugasche

Es wird eine im Handel befindliche Flugasche (spezifisches Gewicht = 2.26, wirksame Oberfläche = 3410 cm²/g, Glühverlust = 3.9%, Methylenblau Absorption = 0.9 mg/g) verwendet.

c. Feine Zuschlagstoffe

Es wird ein Oi River System Grubensand (spezifisches Gewicht = 2.64, Feinheitsmodul = 2.76) verwendet.

d. Grobe Zuschlagstoffe

Es wird ein Schotter von Ome, Tokyo (maximale Größe = 20 mm, spezifisches Gewicht = 2.65, Feinheitsmodul = 6.63) verwendet.

c. Wasser zum Vermischen

Es wird Leitungswasser verwendet.

f. AE Wasser-reduzierendes Mittel

Es wird ein Wasser-reduzierendes Mittel (Markenname "Pozzolith" (Handelsmarke) Nr. 70) hergestellt von NMB LTD. verwendet.

g. AE Mittel

Es werden die folgenden AE Mittel verwendet.
Als oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis (a):

— mit Kaliumhydroxid verseiftes Tallöl.

Als nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (b):

— die 10-, 20-, 25-, 30-, 40-, und 50-Mol Ethylenoxid-Addukte des Polyoxyethylen-nonylphenylethers (nachfolgend abgekürzt als b1, b2, b3, b4, b5 und b6).

Als Bestandteil (c):

- Dodecylbenzol-natriumsulfonat (nachfolgend abgekürzt als c1)
- mit Kaliumhydroxid verseifte Harzsäure (nachfolgend abgekürzt als c2)
- α -Olefin-natriumsulfonat (nachfolgend abgekürzt als c3)
- Polyoxyethylen-nonylphenylether-natriumsulfat (nachfolgend abgekürzt als c4)

3) Mischungsverhältnisse und Testresultate des Betons

Die Mischungsverhältnisse des Betons werden bestimmt für ein Zielsetzmaß ("slump") von 18 ± 2 cm und Zielluftgehalt von 5 ± 0.5 Prozent ohne Zugabe von Flugasche und mit zugefügter Flugasche als 20 Prozent der Gesamtheit des Zements und der Flugasche. Die Mischungsanteile sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Anteil der Flugasche | Wasser- Bindemit- tel Ver- hältnis | Sand Zuschl. Verh. s/a (%) | Gehalt | | | | | AEWRA |
|----------------------------|---|--|--------|-----|----|-----|-----|--------|
| | | | W | C | FA | S | G | |
| FA/(C+FA) (%) | W/(C+FA) | | | | | | | |
| 0 | 0.575 | 46 | 184 | 320 | - | 798 | 352 | 800 ml |
| 20 | 0.563 | 45 | 130 | 250 | 64 | 776 | 963 | 800 ml |

W: Wasser, C: Zement, FA: Flugasche, S: Sand (feiner Zuschlagstoff), G: Schotter (grober Zuschlagstoff), AEWRA: luftporenbildendes, Wasser-reduzierendes Mittel.

Entsprechend diesen Mischungsanteilen wird Beton hergestellt und der Luftgehalt und die zeitlichen Veränderungen des Luftgehaltes werden gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Die Versuche Nr. 13 und Nr. 17 bis 21 in Tabelle 2 betreffen Fälle, in denen die Zahl der Oxyethylen-Einheiten des Polyoxyethylen-nonylphenylethers schwankt, sie sind 10 (b1), 20 (b2), 25 (b3), 30 (b4), 40 (b5) und 50 (b6), und das oberflächenaktive Mittel (a) konstant bleibt. Man erkennt eine Tendenz zur Abnahme der Dosierung des AE Mittels, wenn die Zahl der Oxyethylen-Einheiten abnimmt. Nachdem ferner die Löslichkeit des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels (b) mit der abnehmenden Zahl der Oxyethylen-Einheiten abnimmt, ist es aus prakti-

schen Gründen erwünscht, daß sich die Zahl der Oxyethylen-Einheiten im Bereich von 20 bis 30 bewegt.

Die Versuche Nr. 1 bis Nr. 7 betreffen Fälle, worin keine Flugasche hinzugefügt wurde, und falls die Zugaberate des Bestandteiles (b) erhöht wird, erkennt man für die Dosis des AE Mittels, welche benötigt wird, um den erstrebten Luftgehalt zu erreichen, eine Tendenz zur Erhöhung, verglichen mit dem Fall, wo keine Zugabe des Bestandteiles (b) (Versuch Nr. 1) erfolgt. Jedoch in den Fällen der Versuche Nr. 10 bis Nr. 16, worin Flugasche verwendet wird, ist die zum Erreichen des erwünschten Luftgehaltes benötigte Dosierung des AE Mittels, falls die Zugaberate des Bestandteiles (b) von 10 bis 90 Prozent betragen, niedriger verglichen mit denjenigen, worin das oberflächenaktive Mittel (a) allein (Versuch Nr. 10) und das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel (b) ebenfalls allein (Versuch Nr. 16) verwendet werden. Die niedrigste Dosierung wird erreicht, wenn die Anteile der Bestandteile (a) und (b) 25 : 75 Gewichtsprozent betragen. Dieses kann unter Bezugnahme auf die Abb. 1 in einer Kurve gesehen werden, welche die Dosierung abhängig von der Komposition angibt.

Die Versuche Nr. 8 und Nr. 9 betreffen Fälle, worin ein AE Mittel vom Typus der im Handel erhältlichen Harzseife (c2) verwendet wird, und obzwar die erwünschte Luftmenge sich sofort nach dem Vermischen einstellt, wird bei Zugabe von Flugasche (Versuch Nr. 9) der Luftgehalt mit Ablauf der Zeit stark reduziert.

Die Tabelle 3 enthält Resultate der Fälle, worin Dodecylbenzol-natriumsulfonat (c1), mit Kaliumhydroxid verseifte Harzsäure (c2), α -Olefin-natriumsulfonat (c3) und Polyoxyethylen-nonylphenylether-natriumsulfat (c4) als (c) zu den Bestandteilen (a) und (b) hinzugefügt werden. Die Versuche Nr. 26 bis Nr. 31 in Tabelle 3 betreffen Fälle, worin Flugasche hinzugefügt wird und die AE Mittel, welche diese Bestandteile enthalten, zeigen ausgezeichnete Eigenschaften in kleinen Dosen. Der Versuch Nr. 32 ist ein Fall, worin eine mit Kaliumhydroxid verseifte Harzsäure in einem höheren als erwünschten Mischungsverhältnis von 25 Gewichtsprozent verwendet wird, und der Luftgehalt nimmt mit Ablauf der Zeit ab.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

| Ver- such Nr. | Flugaschen- gehalt % | AB Mittel Bestandteil | | (c) | | Dosierung ¹⁾ (%) | Dosierung Zuwachs- rate ²⁾ % | Zeitabhängige Luftgehalts- veränderung (%) | |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------|------------|--------|-------|--------------------------------|---|---|---------|
| | | (a) Anteil | (b) Art | Anteil | Art | | | O Min. 30 Min. 60 Min. | |
| Vergleichs- Beispiel | | | | | | | | | |
| 1 | 0 | 100 | b3 | 0 | keine | 0,0035 | - | 4,9 | 5,1 4,8 |
| 2 | 0 | 90 | b3 | 10 | " | 0,0035 | - | 4,8 | 4,7 4,6 |
| 3 | 0 | 75 | b3 | 25 | " | 0,0035 | - | 5,1 | 4,9 4,6 |
| 4 | 0 | 50 | b3 | 50 | " | 0,0045 | - | 5,1 | 4,9 4,8 |
| 5 | 0 | 25 | b3 | 75 | " | 0,0050 | - | 5,2 | 4,8 4,3 |
| 6 | 0 | 10 | b3 | 90 | " | 0,0100 | - | 5,1 | 4,8 4,4 |
| 7 | 0 | 0 | b3 | 100 | " | 0,0170 | - | 5,2 | 4,5 4,2 |
| 8 | 0 | 0 | b3 | 0 | c2 | 0,0006 | - | 5,1 | 4,7 4,4 |
| 9 | 20 | 0 | b3 | 0 | c2 | 0,0040 | 667 | 5,0 | 3,0 2,4 |
| 10 | 20 | 100 | b3 | 0 | keine | 0,0255 | 729 | 5,2 | 5,3 5,5 |
| Beispiel | | | | | | | | | |
| 11 | 20 | 90 | b3 | 10 | keine | 0,0250 | 714 | 5,3 | 5,0 4,8 |
| 12 | 20 | 75 | b3 | 25 | " | 0,0210 | 600 | 5,4 | 5,2 4,9 |
| 13 | 20 | 50 | b3 | 50 | " | 0,0165 | 367 | 5,0 | 4,8 4,6 |
| 14 | 20 | 25 | b3 | 75 | " | 0,0155 | 310 | 5,2 | 4,7 4,6 |
| 15 | 20 | 10 | b3 | 90 | " | 0,0160 | 160 | 5,4 | 5,1 4,6 |
| Vergleichs- Beispiel | | | | | | | | | |
| 16 | 20 | 0 | b3 | 100 | keine | 0,0300 | 143 | 5,1 | 4,6 3,6 |
| Beispiel | | | | | | | | | |
| 17 | 20 | 50 | b1 | 50 | keine | 0,0100 | - | 5,1 | 4,9 4,4 |
| 18 | 20 | 50 | b2 | 50 | " | 0,0145 | - | 4,9 | 4,7 4,5 |
| 19 | 20 | 50 | b4 | 50 | " | 0,0200 | - | 5,2 | 4,8 4,6 |
| 20 | 20 | 50 | b5 | 50 | " | 0,0240 | - | 5,0 | 4,7 4,5 |
| 21 | 20 | 50 | b6 | 50 | " | 0,0240 | - | 5,0 | 4,8 4,6 |

Anmerkung ¹⁾ Dosierung der Feststoffe des AE Mittels in Gewichtsprozenten des Zements oder der Gesamtmenge von Zement und Flugasche

²⁾ Vergleichsanteil der Dosierung des AE Mittels bei Verwendung von Flugasche mit der Dosierung bei Nichtverwendung von Flugasche als 100 %

Tabelle 3

| Ver- such Nr. | Flugaschen- gehalt % | AB Mittel | | (a) Anteil | (b) Art | Bestandteil | | (c) Art | (%) Anteil | Dosierte ¹⁾ | Dosierte Zuwachs- rate ²⁾ % | Zeitabhängige Luftgehalts- veränderung (%) | |
|-------------------------|----------------------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|------------------------|--|---|-----------------|
| | | (a) Anteil | (b) Art | | | (b) Anteil | (c) Art | | | | | O Min. | 30 Min. 60 Min. |
| Vergleichs- Beispiel | 0 | 40 | b3 | 50 | c1 | 10 | 0,0040 | - | - | - | - | 5,0 | 4,8 4,7 |
| | 0 | 40 | b3 | 50 | c2 | 10 | 0,0040 | - | - | - | - | 4,8 | 4,6 4,4 |
| | 0 | 40 | b3 | 50 | c3 | 10 | 0,0035 | - | - | - | - | 4,9 | 4,7 4,5 |
| | 0 | 40 | b3 | 50 | c4 | 10 | 0,0040 | - | - | - | - | 4,6 | 4,4 4,2 |
| Beispiel | 20 | 40 | b3 | 50 | c1 | 10 | 0,0140 | 350 | 5,1 | 5,0 | 4,7 | - | - |
| | 20 | 35 | b3 | 50 | c2 | 5 | 0,0155 | - | 4,8 | 4,6 | 4,4 | - | - |
| | 20 | 40 | b3 | 50 | c2 | 10 | 0,0145 | 413 | 4,9 | 4,8 | 4,6 | - | - |
| | 20 | 45 | b3 | 50 | c2 | 15 | 0,0135 | - | 4,7 | 4,5 | 4,4 | - | - |
| | 20 | 40 | b3 | 50 | c3 | 10 | 0,0140 | 414 | 4,9 | 4,7 | 4,5 | - | - |
| | 20 | 40 | b3 | 50 | c4 | 10 | 0,0145 | 362 | 5,2 | 5,0 | 4,8 | - | - |
| Vergleichs- Beispiel | 20 | 25 | b3 | 50 | c2 | 25 | 0,0100 | - | 5,0 | 4,0 | 3,1 | - | - |

Anmerkung ¹⁾ Dosierte der Feststoffe des AE Mittels in Gewichtsprozenten des Zements oder der Gesamtmenge von Zement und Flugasche

²⁾ Vergleichsanteil der Dosierte des AE Mittels bei Verwendung von Flugasche mit der Dosierte bei Nichtverwendung von Flugasche als 100 %

Beispiel 2

1) Untersuchungsmethode

a. Methode zum Vermischen von Beton — wie im Beispiel 1

Es werden das Absacken ("slump") (JIS A 1101) und der Luftgehalt (JIS A 1128) gemessen.

2) Verwendete Materialien

a. Zement

5 Es wird üblicher Portlandzement (spezifisches Gewicht = 3.16) bestehend aus gleichen Teilen von üblichen Portlandzementen der Firmen Onoda, Sumitomo und Mitsubshi Material, welche zusammengemischt werden, verwendet.

b. Flugasche

10 Es werden acht Posten (F1 bis F8) von Flugaschen mit verschiedenen Glühverlusten, welche in demselben Kraftwerk hergestellt wurden, verwendet. Die spezifischen Gewichte, Glühverluste und Methylenblau Absorptionen dieser Flugaschen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

c. Feiner Zuschlagstoff

15

Es wird ein Oi River System Grubensand (spezifisches Gewicht = 2.64, Feinheitsmodul = 2.76) verwendet.

d. Grober Zuschlagstoff

20

Es wird ein Schotter von Ome, Tokyo (maximale Größe = 20 mm, spezifisches Gewicht = 2.65, Feinheitsmodul = 6.63) verwendet.

e. Wasser zum Vermischen

25

Es wird Leitungswasser verwendet.

f. AE Mittel

30

Es werden die unten angeführten AE Mittel verwendet.

— AE1: mit Kaliumhydroxid verseiftes Tallöl als oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis (a) in einem Anteil von 50 Gewichtsprozent und ein Polyoxyethylen-nonylphenylether Addukt enthaltend 25 Oxyethylen-Einheiten als nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (b) in einem Anteil von 50 Gewichtsprozent werden zusammengemischt.

35

— AE2: mit Kaliumhydroxid verseiftes Tallöl als oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis (a) in einem Anteil von 35 Gewichtsprozent, ein Polyoxyethylen-nonylphenylether Addukt enthaltend 25 Oxyethylen-Einheiten als nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (b) in einem Anteil von 60 Gewichtsprozent und eine mit Kaliumhydroxid verseifte Harzsäure in einem Anteil von 5 Gewichtsprozent werden zusammengemischt.

40

— AE3: Ein von NMB Ltd. hergestelltes AE Mittel (Markenname: Nr. 303 A, mit Alkylarylsulfonat als Hauptbestandteil).

— AE4: Ein AE Mittel für Flugasche von Toho Kagaku Kogyo (Markenname: "Cemerol" T-80, mit Polyoxyethylen-sorbitan-monooleat als Hauptbestandteil).

45

3) Mischungsverhältnisse von Beton und Untersuchungsergebnisse

Die Dosierung des AE Mittels, welches bei Verwendung von Flugasche F4 mit einem mittleren Glühverlust einen Luftgehalt von annähernd 5 Prozent ergibt, wird ermittelt. Diese Dosierung wird für die anderen Flugaschen verwendet und die Schwankungen des Luftgehaltes werden gemessen.

50

Für die Verwendung von Flugasche in einem Anteil von 20 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht von Zement plus Flugasche, werden die Mischungsanteile mittels Versuchsmischungen ermittelt. Die Mischungsanteile werden in Tabelle 4 gezeigt.

55

60

65

Tabelle 4

| Flugaschen- gehalt FA/(C+FA)(%) | Wasser- Bindemit- tel Ver- hältnis W/(C+FA) | Sand Zuschl. Verh. s/a (%) | Gehalt (kg/m³) | | | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|----------------|-----|----|-----|-----|
| | | | W | C | FA | S | G |
| 20 | 0.60 | 45 | 180 | 240 | 60 | 788 | 981 |

W: Wasser, C: Zement, FA: Flugasche, S: Sand (feiner Zuschlagstoff), G: Schotter (grober Zuschlagstoff)

Die Untersuchungsergebnisse werden in den Tabellen 5 und 6 dargestellt. In Tabelle 5 wird gezeigt, daß, während sich die Luftanteile bei Verwendung von AE1 im Bereich von 3,7 bis 5,2 Prozent mit einem Variationskoeffizienten von 10,0 Prozent und die Luftanteile bei Verwendung von AE2 sich im Bereich von 3,7 bis 5,2 Prozent mit einem Variationskoeffizienten von 9,8 Prozent bewegen, sich die Luftanteile bei Verwendung von AE3 in einem Bereich von 2,5 bis 7,0 Prozent mit einem Variationskoeffizienten von 35,2 Prozent und die Luftanteile sich bei Verwendung von AE4 im Bereich von 2,7 bis 6,4 Prozent mit einem Variationskoeffizienten von 25,0 Prozent befinden. Überdies, falls AE1 und AE2 verwendet werden, sind die Schwankungen des Luftanteils außerordentlich gering und stabile Luftanteile werden mit kleinen Dosen erhalten, obzwar der Glühverlust der Flugaschen schwankt. Dieses bildet einen Gegensatz zu den Resultaten, die man erhält mit AE3 und AE4, wo die Schwankungen wesentlich größer sind.

Tabelle 5 auf der nächsten Seite

Tabelle 6

| Art der Flugasche | AE | Mittel Art. Dosierung ^b (%) | Zeitabhängige Veränd. des Luftgehaltes (%) | | |
|----------------------|----|---|---|---------|---------|
| | | | 0 Min. | 30 Min. | 60 Min. |
| Beispiel | F4 | AE1 | 0.0350 | 5.0 | 4.8 |
| | | AE2 | 0.0290 | 5.0 | 4.9 |
| Vergleich | | AE3 | 0.0075 | 4.3 | 3.0 |
| Beispiel | | AE4 | 0.1200 | 5.5 | 5.0 |

Anmerkung ^bDosierung des AE Mittels: Feststoffe in Gewichtsprozent auf Zement oder Gesamtmenge von Zement und Flugasche bezogen.

Tabelle 6 zeigt die Resultate der Untersuchung von zeitabhängigen Veränderungen des Luftgehaltes von Beton bei Verwendung von AE1, AE2, AE3 und AE4. Die Luftgehalte von Beton bei Verwendung von AE1 und AE2 zeigen sogar nach Ablauf einer Periode von 60 Minuten kaum eine Abnahme. Im Falle von AE3 ist jedoch, verglichen mit AE1 und AE2, die Abnahme des Luftgehaltes nach Ablauf von 60 Minuten beträchtlich, obzwar Luftporen mit kleinen Dosen gebildet werden können. Im Falle von AE4 ist die benötigte Dosis im Vergleich sehr hoch, obzwar die Abnahme des Luftgehaltes nach Ablauf von 60 Minuten gering ist.

Tabelle 5

| AE Mittel Flugasche Posten Spez. Gewicht | Art Dosierung ¹⁾ Gluhtver- lust (%) | Methylen- blau Ad- sorption (mg/g) | Beispiel | | | | Vergleichsbeispiel | | | |
|---|---|---|----------|--------|---------|-------|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | | AE1 | AE2 | AE3 | AE4 | Absacken (cm) | Absacken (%) | Absacken (cm) | Absacken (%) |
| F1 | 2.21 | 6.84 | 0.035% | 0.029% | 0.0075% | 0.12% | 15.0 | 5.2 | 15.0 | 5.0 |
| F2 | 2.18 | 7.16 | | | | | 15.0 | 5.1 | 14.5 | 5.2 |
| F3 | 2.16 | 7.75 | | | | | 14.5 | 4.6 | 14.0 | 5.1 |
| F4 | 2.15 | 8.04 | | | | | 14.0 | 5.0 | 14.0 | 5.0 |
| F5 | 2.17 | 8.42 | | | | | 13.5 | 5.1 | 13.0 | 5.2 |
| F6 | 2.20 | 8.60 | | | | | 13.0 | 5.2 | 13.5 | 4.6 |
| F7 | 2.20 | 9.06 | | | | | 13.5 | 4.6 | 13.0 | 4.6 |
| F8 | 2.20 | 10.51 | | | | | 13.0 | 3.7 | 13.5 | 3.7 |
| Luft- gehalt | | | - | 4.8 | - | 4.8 | - | 4.8 | - | 4.8 |
| Standard Abweichung | | | - | 0.48 | - | 0.47 | - | 1.7 | - | 1.2 |
| Bereich (%) | | | - | 1.5 | - | 1.5 | - | 4.5 | - | 3.7 |
| Variations- koeffizient | | | - | 10.0 | - | 9.8 | - | 35.2 | - | 25.0 |

Anmerkung ¹⁾ Dosierung der Feststoffe des AE Mittels in Gewichtsprozenten auf Zement oder auf Gesamtmenge von Zement und Flugasche bezogen

Patentansprüche

1. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel, enthaltend
 (a) ein oberflächenaktives Mittel auf Fettsäure-Basis; und
 (b) ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel;
 wobei das oberflächenaktive Mittel auf Fettsäure-Basis (a) ausgewählt ist aus C₁₂₋₂₄ Alkancarbonsäuren

und ihren Alkalimetall-, niederen Alkylamin- und niederen Alkanolaminsalzen, und das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel (b) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel



worin Ph(R) eine durch R substituierte Phenylgruppe bedeutet, wobei R für C₈-9-Alkyl und n für 1-50 stehen.

2. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1, welches noch zusätzlich (c) ein Salz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Salzen von Alkylsulfonaten, Alkylarylsulfonaten, Sulfateestern von höheren Alkoholen und Harzseifen, enthält.
3. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1, worin das oberflächenaktive Mittel auf Fettsäure-Basis ausgewählt ist aus Fettsäuren oder deren Salzen, vorzugsweise den Salzen von Alkalimetallen oder Aminen.
4. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 3, worin die Alkalimetallsalze diejenigen von Natrium und Kalium sind und die bevorzugten Salze von Aminen vorzugsweise diejenigen von Alkylaminen und Alkanolaminen mit niederem Molekulargewicht, vorzugsweise diejenigen von Triethylamin oder Triethanolamin sind.
5. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1, worin der Substituent R ausgewählt ist aus Oktyl- und Nonylgruppen.
6. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1, worin sich die Zahl n der Oxyethylen-Einheiten pro Molekül im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 20-30 Oxyethylen-Einheiten pro Molekül bewegt.
7. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 2, worin der Zusatzstoff (c) ein Alkalimetallsalz ist, vorzugsweise von Natrium und Kalium oder ein Triethanolaminsalz ist.
8. Ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1, worin die Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten von 10-90% (bezogen auf das aktive Material) des oberflächenaktiven Mittels (a), von 90-10% des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels (b) und falls die Komponente (c) anwesend ist, nicht mehr als 20% hiervon, betragen.
9. Ein Verfahren zur Herstellung einer belüfteten Flugasche enthaltenden Zement-Zementzusammensetzung unter Verwendung einer Flugasche, die einen Glühverlust von mehr als 5% aufweist, gekennzeichnet durch die Zugabe eines luftporenbildenden Zusatzmittels, gemäß Patentanspruch 1 oder Patentanspruch 2, zu der Zementzusammensetzung, welche die Flugasche enthält.
10. Eine belüftete, Flugasche enthaltende Zementzusammensetzung, worin die Flugasche einen Glühverlust von mehr als 5% aufweist, welche Zusammensetzung ein luftporenbildendes Zusatzmittel gemäß Patentanspruch 1 oder Patentanspruch 2 enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

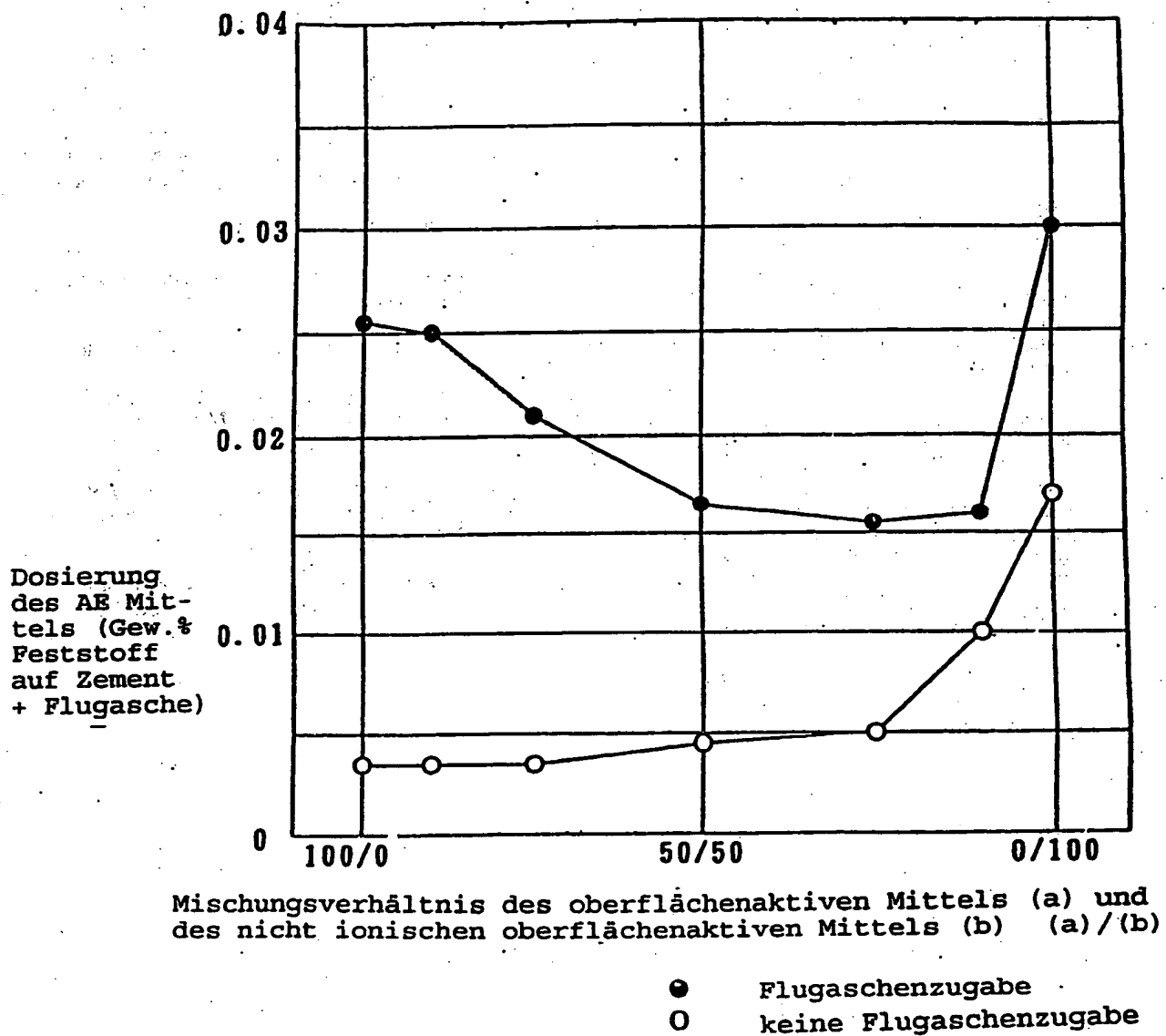


Abbildung 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.